

Рентгенофлуоресцентное определение брома в донных отложениях озер для палеоклиматических исследований

**Г.В. Пашкова^{1*}, Е.В. Иванов², Т.С. Айсуева², А.А. Щетников¹,
Ю.Н. Маркова², А.Л. Финкельштейн²**

¹ Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Лермонтова, 128

² Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А

*Адрес для переписки: Пашкова Галина Валерьевна, E-mail: pashkova.gv@yandex.ru

Поступила в редакцию: 14 октября 2015 г., после доработки – 16 ноября 2015

Оценена возможность использования традиционного рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) с волновой дисперсией (РФА ВД) и РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО) для изучения распределения брома по глубине керна на примере донных отложений о. Байкал и о. Хара-Нур. Для проведения РФА ВД излучатели массой 200–300 мг и диаметром 10 мм прессовали в виде таблеток на подложке из борной кислоты; содержания брома рассчитывали способом внутреннего стандарта с коррекцией с использованием фундаментальных параметров. Для РФА ПВО из измельченной пробы массой 20 мг готовили суспензию на основе поверхностно-активного вещества Triton X-100, в которую добавляли внутренний стандарт – раствор Ge. Пределы обнаружения брома равны 1 мг/кг и 0.4 мг/кг для РФА ВД и РФА ПВО соответственно. Показано, что результаты определения брома, полученные с помощью разных вариантов РФА, сопоставимы между собой и могут быть использованы при палеоклиматических реконструкциях. Одним из основных преимуществ предлагаемых методик РФА ВД и РФА ПВО является отсутствие необходимости наличия стандартных образцов донных отложений с аттестованным содержанием брома.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, РФА, РФА ПВО, РФА СИ, донные отложения, бром, палеоклимат.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 340-346

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.008

X-Ray fluorescence determination of bromine in lake sediments for paleoclimatic studies

**G.V. Pashkova^{1*}, E.V. Ivanov², T.S. Aisueva², A.A. Shchetnikov¹,
Yu.N. Markova², A.L. Finkelshtein²**

¹ Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Lermontova, 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation

² Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Favorsky, 1A, Irkutsk, 664033, Russian Federation

*Corresponding author: Galina V. Pashkova, E-mail: pashkova.gv@yandex.ru

Submitted 14 October 2015, received in revised form – 16 November 2015

One of the signals of changing paleoclimate is the concentration of bromine which is increased in the warm periods and correlated with the content of organic matter in sediments. A conventional wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis (WDXRF) and total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) have been applied to study the bromine distributions in the sediments of Lake Baikal and Lake Khara-Nur. In order to carry out WDXRF, the samples weighing about 200–300 mg with diameter of 10 mm were pressed as tablets on the boric acid base; the bromine concentrations were calculated by the internal standard method with correction using fundamental parameters. For TXRF measurements the powdered sample weighing 20 mg was suspended in the surface-active solution of Triton X-100 and Ge solution was added for the internal standardization. The detection limits of bromine were 1 mg/kg and 0.4 mg/kg for WDXRF and TXRF respectively. It was shown that the results of the bromine determination obtained with different

XRF techniques were comparable to each other and can be used for palaeoclimatic reconstruction. One of the main advantages of the offered WDXRF and TXRF techniques is the lack of necessity for the standard reference materials of sediments with certified content of bromine.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, XRF, TXRF, SRXRF, sediments, bromine, paleoclimate

ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения представляют собой сложную многокомпонентную систему, являясь средой обитания многочисленных групп животных организмов – бентоса [1]. Данные о закономерностях распределения элементов в донных отложениях озер широко используются для реконструкции изменений природной среды и климата. Одним из элементов-индикаторов палеоклиматических изменений может служить бром, повышенные содержания которого регистрируются в теплые периоды и коррелируют с содержанием органического вещества в донных отложениях, отражая биопродуктивность озера [2-6].

Содержание брома C_{Br} в осадочных породах изменяется в диапазоне $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}$ % мас. и зависит от условий, в которых осадки образовались (морские, пресноводные) [7]. Для определения Br вследствие летучести его соединений предпочтительнее использовать неdestructивные аналитические методы, одним из которых является рентгенофлуоресцентный анализ (**РФА**). В настоящее время при исследовании геологических материалов применяются различные варианты РФА: традиционный РФА с волновой (**РФА ВД**) или энергетической дисперсией (**РФА ЭД**), РФА с полным внешним отражением (**РФА ПВО**), РФА с использованием синхротронного излучения (**РФА СИ**).

РФА СИ часто применяется для определения состава донных отложений при палеоклиматических реконструкциях [2-6]. Использование синхротронного излучения в качестве источника возбуждения позволяет снизить пределы обнаружения РФА (до 10^{-5} % мас.) и проводить анализ образцов очень малого объема и массы (от 100 до 0.5 мг) [8, 9]. РФА СИ позволяет анализировать не только высушенный материал, спрессованный в таблетки, но и проводить сплошное сканирование недеформированного влажного керна [4-6]. Несмотря на очевидные преимущества РФА СИ, этот вариант РФА не является общедоступным рутинным методом.

РФА ПВО имеет хорошие перспективы для решения палеоклиматических задач. Этот вариант РФА применен для определения брома в апатитах [10], карбонатитах и силикатных породах [11]. Использование монохроматического излучения и оптики для полного внешнего отражения в спектрометрах РФА ПВО позволяет улучшить чувствительность РФА и исследовать малые навески (менее 50 мг) порошковых проб [12].

Для определения брома в осадках с помощью РФА в традиционном исполнении высушенную и измельченную пробу массой не менее 1 г (например, 1 г [13], 2 г [14], 5 г [15]) прессуют в виде

таблетки диаметром 25-40 мм. Однако при изучении распределения элементов по глубине керна донных отложений часто на анализ поступает ограниченная масса образца – менее 500 мг. Одним из вариантов уменьшения массы пробы при РФА ВД является возможность использования масок, ограничивающих область возбуждения и отбора флуоресцентного излучения. Например, волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 Tiger (Bruker AXS, Германия) оснащен набором масок с минимальным диаметром 8 мм.

В настоящей работе оценена возможность использования РФА ВД для определения брома из малых навесок (менее 300 мг) и РФА ПВО (менее 50 мг) для изучения распределения этого элемента по глубине керна на примере донных отложений о. Байкал и о. Хара-Нур.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

Керн донных отложений о. Байкал состоит из биогенно-терригенного ила с высоким содержанием остатков диатомовых водорослей (до 25-27 % мас.) до глубины 90 см, и ледниково-озерных глин с незначительным содержанием диатомовых (~3 % мас.). Возраст всего разреза составляет приблизительно 20 ± 5 тыс. лет. Керн по глубине от 0 до 150 см был разделен на отдельные горизонты, из которых на РФА отобраны 20 проб донных отложений с шагом 6 см.

Озерная толща осадков о. Хара-Нур представлена биогенно-терригенными илами с высокими концентрациями диатомовых водорослей (как циклических, так и пеннатных форм), где доля терригенной и биогенной составляющих практически равна. Возраст отложений ограничивается средним голоценом. Керн по глубине от 0 до 100 см был разделен на отдельные горизонты, из которых на РФА отобраны 200 проб донных отложений с шагом 0.5 см.

Аппаратура и материалы

Исследования выполняли на рентгеновских спектрометрах с волновой дисперсией S8 Tiger (РФА ВД) и с полным внешним отражением S2 PICOFOX (РФА ПВО).

РФА ВД. Спектрометр S8 Tiger оснащен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом и Ве-окном толщиной 75 мкм; маской, позволяющей анализировать образцы диаметром 8 мм. Условия измерения BrK α -линии ($2\theta = 29.97^\circ$) следующие: напряжение на рентгеновской трубке 50 кВ, сила тока 50 мА, кристалл-анализатор LiF200, кол-

лиметр 0.46°, сцинтилляционный детектор, экспозиция 100 с.

Для проведения измерений излучатели пресовали в виде таблеток на подложке из борной кислоты (усилие прессования 10 т). Диаметр таблетки – 40 мм, в центре её впрессована анализируемая проба диаметром 10 мм. Масса пробы составляла 200–300 мг порошка в зависимости от его плотности. Поверхностная плотность насыщенного излучателя [16], рассчитанная для составов донных отложений, составляет около 150–180 мг/см² для ВгК α -линии, поэтому при выбранных условиях пробоподготовки обеспечивается насыщенный излучающий слой.

РФА ПВО. Спектрометр S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия) укомплектован рентгеновской трубкой с Мо-анодом (напряжение 50 кВ, сила тока 750 мкА), многослойным монохроматором (Ni/C), кремний-дрейфовым детектором (SDD) площадью 30 мм² с энергетическим разрешением ~150 эВ на МпК α -линии. Выделение пиков (деконволюция спектра) и расчет содержаний выполнены с помощью программы Spectra-6.

Навеску пробы массой 20 мг смешивали с 2 мл 1 % мас. раствора поверхностно-активного вещества Triton X-100 (Amresco). В приготовленную суспензию добавляли внутренний стандарт – 50 мкл раствора Ge (CertiPUR®, Merck) с концентрацией 100 мг/л и перемешивали, затем 10 мкл суспензии наносили на силиконизированную кварцевую подложку и высушивали.

Результаты и их обсуждение

РФА ВД. Одной из проблем, затрудняющих применение РФА, является необходимость наличия градуировочных образцов (ГО) осадочных горных пород с известным содержанием брома, состав матрицы которых адекватен анализируемым пробам. При ограниченном числе ГО рассмотрели возможность применения способа внутреннего стандарта с коррекцией с использованием фундаментальных параметров. Для расчета концентраций Вг в качестве линии сравнения использовали RbК α -линию, близлежащую к ВгК α -линии. Содержание Rb в исследуемых образцах в 3–30 раз больше, чем содержание Вг, и может быть определено методом РФА с хорошей точностью. В стандартных образцах (СО) геологических материалов содержания Rb аттестовано с погрешностью менее 5–10 % отн.

Выражение для интенсивности рентгеновской флуоресценции элемента i приближенно можно представить в следующем виде:

$$I_i = k \omega_i r_q \tau(\lambda_i) \frac{C_i}{\mu(\lambda_i)} \quad (1)$$

где I_i – интенсивность флуоресценции элемента i , k – постоянная величина, не зависящая от состава образца, ω_i – выход флуоресценции элемента i ,

$$r_q = \frac{S_q - 1}{S_q}, S_q - \text{скачок поглощения } q\text{-уровня эле-}$$

мента i , $\tau(\lambda_i)$ – коэффициент поглощения первичного излучения с длиной волны λ_i в элементе i , C_i – содержание элемента i в образце, $\mu(\lambda_i)$ – коэффициент поглощения флуоресцентного излучения с длиной волны λ_i в образце. Из этого выражения следует соотношение:

$$C_{Br} = C_{Rb} \cdot \frac{I_{Br}}{I_{Rb}} \cdot \frac{[\omega_i r_q \tau(\lambda_i)]_{Rb} \mu(\lambda_{Br})}{[\omega_i r_q \tau(\lambda_i)]_{Br} \mu(\lambda_{Rb})} \quad (2)$$

Предполагая, что длина волны первичного излучения λ_i соответствует К α -линии Rb анода трубки, учитывая, что отношение $\frac{\mu(\lambda_{Br})}{\mu(\lambda_{Rb})} \approx \frac{\lambda_{Br}^3}{\lambda_{Rb}^3}$ при отсутствии в пробе значительных содержаний элементов, края поглощения которых находятся между линиями Rb и Br, принимая во внимание значения $\omega_i r_q$ для К-серии Rb и Br и, производя вычисления, получим:

$$C_{Br} = 1.49 \cdot C_{Rb} \cdot \frac{I_{Br}}{I_{Rb}} \quad (3)$$

Выражения (1)–(3) не учитывают различие в эффективности регистрации излучения Rb и Br. Для кристалл-дифракционного спектрометра это различие может быть обусловлено различием отражающей способности кристалла-монохроматора при регистрации излучения Rb и Br. Мы пренебрегли этим фактором для близко расположенных по шкале длин волн К α -линий Rb и Br.

При измерении интенсивности RbК α -линии необходимо учитывать факт наложения ВгК β -линии на RbК α -линию. Коэффициент, учитывающий это наложение, был определен с помощью измерения образцов с высоким содержанием брома – LiBr и KBr, не содержащих Rb, и его величина равна 0.15. Измеренную интенсивность RbК α -линии I_{Rb}^* корректировали с помощью выражения:

$$I_{Rb} = I_{Rb}^* - 0.15 \cdot I_{Br} \quad (4)$$

В табл. 1 приведено сопоставление результатов РФА, рассчитанных по уравнению (3), с содержаниями брома в СО GXR-5 (почва), MAG-1 (морской ил) геологической службы США (USGS) [17] и образце CH-1 (морской осадок) 10-го раунда Меж-

Таблица

Сопоставление найденных ($C_{РФА}$) и известных ($C_{ат}$) содержаний брома, мг/кг

Образец	$C_{РФА}$	$C_{ат}$
GXR-5	7.6 ± 0.6	7.8 ± 0.9
MAG-1	243 ± 13	252 ± 0.66
CH-1	90 ± 7	98.7 ± 4*

Примечание: * – принятое значение в программе GeoPT, раунд 10.

дународной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT [18].

Видно, что доверительные интервалы найденных $C_{РФА}$ и известных $C_{ат}$ содержаний в образцах перекрываются, что свидетельствует о перспективности использования способа внутреннего стандарта с коррекцией с помощью фундаментальных параметров для расчета концентрации брома в условиях отсутствия необходимого набора ГО.

Для оценки коэффициента вариации $V_{пн}$, характеризующего стабильность приготовления излучателей, отобрали группу из 10 проб донных отложений о. Хара-Нур, в которых содержание брома варьировало в диапазоне 10-14 мг/кг. Из материала пробы прессовали по два излучателя, каждый из которых измеряли дважды в разные дни. Оценка по схеме однофакторного дисперсионного анализа [19] показала, что погрешность $V_{пн}$ незначима на фоне погрешности воспроизводимости измерения $V_{в}$, которая для выбранной группы проб составила 7.7 %. Предел обнаружения Br, рассчитанный по 3 σ -критерию, равен 1 мг/кг.

РФА ПВО. При нанесении 10 мкл суспензии на кварцевую подложку масса высушенной пробы составляет 100 мкг. Для получения количественных результатов РФА ПВО необходимо равномерное распределение элемента – внутреннего стандарта в высушенном порошке. Для оценки влияния этого фактора сопоставили результаты определения Br, полученные при введении раствора внутреннего стандарта Ge, и при использовании в качестве внутреннего стандарта Rb, изначально присутствующего в анализируемой пробе, содержание которого предварительно определено методом РФА (рис. 1).

Содержание C_{Br} рассчитывали по формуле:

$$C_{Br} = \frac{S_0 \cdot I_{Br}}{S_{Br} \cdot I_0} \cdot C_0 \quad (5)$$

где I_{Br} и I_0 – интенсивности аналитической линии Br и внутреннего стандарта (Rb или Ge) соответственно; C_0 – концентрация внутреннего стандарта; S_{Br} и S_0 – соответственно удельная интенсивность аналитической линии Br и внутреннего стандарта (Rb

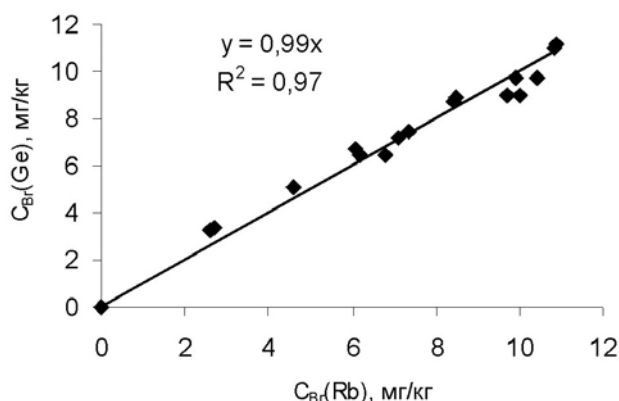


Рис. 1. Результаты определения Br при использовании в качестве внутреннего стандарта Rb ($C_{Br}(Rb)$) и Ge ($C_{Br}(Ge)$)

или Ge). Значения S имеются в базе данных программы Spectra-6.

Процедура деконволюции спектра полупроводникового детектора SDD в программе Spectra-6 учитывает наложение линий элементов, в частности, $BrK\beta$ и $RbK\alpha$.

Из рис. 1 видно, что результаты, полученные при использовании разных внутренних стандартов, хорошо согласуются (коэффициент корреляции близок к 1). Коэффициент вариации, характеризующий расхождение между результатами, составляет 12 %, что свидетельствует о достаточно равномерном распределении введенного внутреннего стандарта в порошке высушенной пробы.

Для суспензий порошков погрешность $V_{пн}$ незначима на фоне погрешности $V_{в}$. Суммарная погрешность определения Br составляет 8 % отн. Содержание Br в СО GXR-5, определенное РФА ПВО, составило 8.3 ± 0.6 мг/кг и входит в доверительный интервал аттестованного значения (7.8 ± 0.9 мг/кг). Предел обнаружения Br равен 0.4 мг/кг.

Сопоставление результатов РФА ВД, РФА ПВО и РФА СИ

В качестве методики сравнения использовали методику РФА СИ, широко применяемую ранее при палеоклиматических реконструкциях [2, 9]. Для приготовления излучателей 30 мг образца прессовали в таблетку диаметром 5 мм [9]. Измерения проводили при использовании монохроматизированного возбуждающего рентгеновского излучения с энергией 22 кэВ в ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» (Институт ядерной физики СО РАН). Предел обнаружения брома при РФА СИ равен 0.3 мг/кг.

На рис. 2 результаты определения Br, полученные с помощью РФА ВД и РФА ПВО, сопоставлены с результатами РФА СИ для проб донных отложений о. Хара-Нур. Диапазон содержания Br в пробах изменяется от 2 до 14 мг/кг. Видно, что результаты, полученные с помощью разных вариантов РФА, в целом согласуются между собой. Расхождение между ними носит случайный характер и составляет 26 % между РФА ПВО и РФА СИ; 18 % – между РФА ВД и РФА СИ. Это может быть связано как с инструментальными погрешностями, так и с возможным проявлением

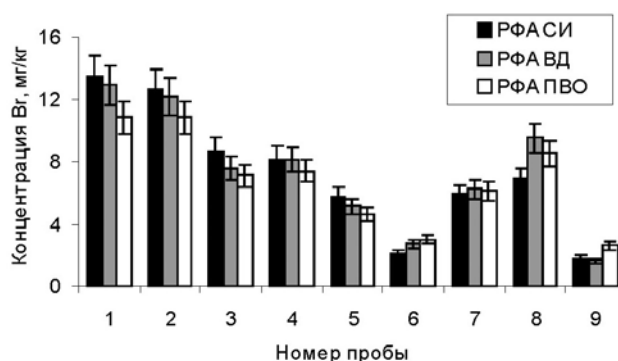


Рис. 2. Сравнение результатов РФА СИ, РФА ВД и РФА ПВО

неоднородности распределения брома в исходной пробе при использовании малых навесок, особенно при РФА ПВО и РФА СИ [9].

Примеры использования результатов РФА для изучения палеоклиматических изменений

На рис. 3 представлены результаты рентгенофлуоресцентного определения Br для разреза голоцен-поздне-плейстоценовых осадков озера Байкал. Для интерпретации полученной зависимости на рис. 3 дополнительно приведено распределение биогенного кремнезема ($\text{SiO}_{2\text{bio}}$) по глубине разреза (с шагом 1 см). Видно, что содержания брома коррелируют с содержаниями $\text{SiO}_{2\text{bio}}$. Рост концентраций $\text{SiO}_{2\text{bio}}$ отражает постепенное увеличение объемов диатомовых водорослей, и, тем самым, рост биопродуктивности водоема в период межледникового (голоцена). Высокие концентрации брома, вероятно, связаны с увеличением концентраций органических веществ в горизонтах с повышенной биопродуктивностью. Граница голоцена и позднего плейстоцена для данного разреза пролегает приблизительно на глубине 80 см, что подтверждается уменьшением концентраций Br и $\text{SiO}_{2\text{bio}}$ в этой области. На интервалах 100–200 см концентрации как $\text{SiO}_{2\text{bio}}$, так и Br, минимальны, что вполне характерно для условий ледникового.

На рис. 4 приведено распределение содержания брома по глубине разреза осадков озера

Хара-Нур, которое является плотинным водоемом, возникшим в результате схода лавового потока в долину реки Жом-Болок (Восточный Саян), предположительно в голоцене. Это косвенно подтверждается характером распределения Br (рис. 4), т.к. не наблюдается отчетливого тренда к снижению концентраций, что говорит о формировании всего разреза озерных отложений в достаточно «теплых» условиях межледникового. Незначительный тренд к росту концентраций Br вверх по разрезу, вероятно, связан с постепенным ростом биопродуктивности водоема по мере его развития.

ВЫВОДЫ

Предложенные методики РФА ВД и РФА ПВО позволяют определять бром из малых навесок вещества и могут быть успешно использованы для изучения распределения этого элемента по глубине керны донных отложений, что продемонстрировано на примере о. Байкал и о. Хара-Нур.

При РФА ВД использование маски, ограничивающей диаметр излучателя до 8 мм, приводит к снижению массы анализируемой пробы до 200–300 мг. Для РФА ПВО требуется меньшая масса пробы (20 мг) и обеспечиваются более низкие пределы обнаружения (0.4 мг/кг), но в то же время аппаратура для традиционного РФА чаще используется при геохимических исследованиях и обеспечивает количественное определение брома в осадках пресноводных озер с пределом обнаружения 1 мг/кг.

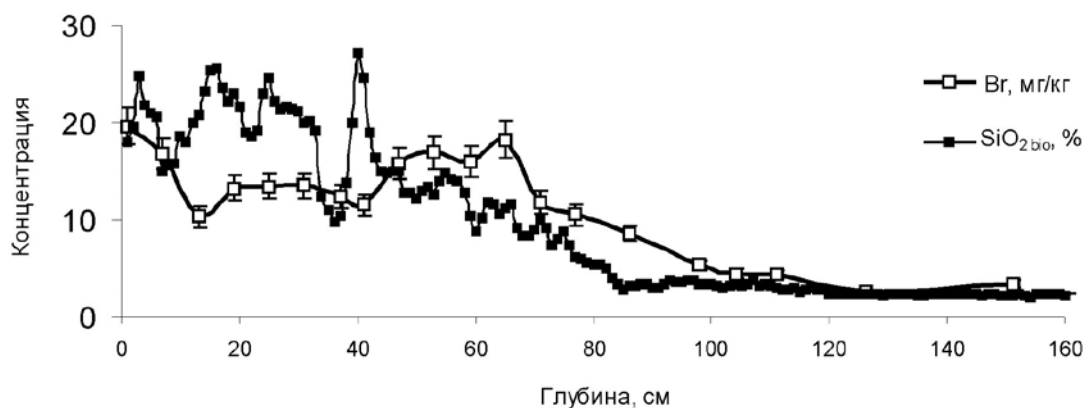


Рис. 3. Зависимость содержания Br и биогенного кремнезема ($\text{SiO}_{2\text{bio}}$) от глубины отбора пробы (о. Байкал)

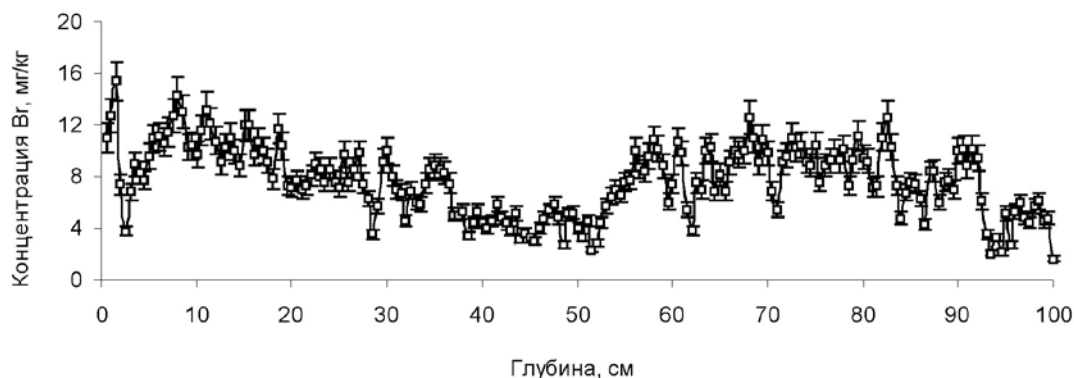


Рис. 4. Распределение брома по глубине керна осадков из о. Хара-Нур

Способ внутреннего стандарта с коррекцией с использованием фундаментальных параметров при РФА ВД и способ внутреннего стандарта при РФА ПВО позволяют определять бром в условиях отсутствия стандартных образцов с известным содержанием этого элемента. Суммарная погрешность, оцененная по схеме однофакторного дисперсионного анализа, не превышает 10 % как для РФА ВД, так и для РФА ПВО.

В качестве методики сравнения использована методика РФА СИ, применяемую ранее при палеоклиматических реконструкциях. Расхождения между результатами РФА СИ, РФА ВД и РФА ПВО носят случайный характер и составляют менее 30 %, что приемлемо при таких уровнях содержания брома (менее 20 мг/кг).

БЛАГОДАРНОСТИ

Основные научные результаты получены с использованием материально-технической базы Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология». Измерения в ЦКП СЦСТИ выполнены при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-05-00779, 15-05-01644).

ACKNOWLEDGEMENTS

The main scientific results were obtained by means of material and technical base of the Analytical Joint Use Center "Geodynamics and geochronology". The measurements were conducted using the equipment of the Siberian Center for Synchrotron and Terahertz Radiation and were supported by the RF Ministry of Education and Science.

The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for the Basic Research (projects №14-05-00779, 15-05-01644).

ЛИТЕРАТУРА

1. Галазий Г.И. Байкал в вопросах и ответах. Иркутск: ООО «Форвард», 2012. 320 с.
2. Маркова Ю.Н. Геохимические индикаторы условий осадконакопления в озерах центральной Азии в позднем плейстоцене и голоцене: автореф. дис... канд. г-м. наук: 25.00.09. Иркутск, 2012. 19 с.
3. The comparison of biogenic silica, Br and Nd distributions in the sediments of Lake Baikal as proxies of changing paleoclimates of the last 480 kyr / M.A. Phedorin [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2000. V. 448. P. 400-406.
4. 800-yr-long records of annual air temperature and precipitation over southern Siberia inferred from Teletskoye Lake sediments / I. Kalugin [et al.] // Quaternary Research. 2007. V. 67. P. 400-410.
5. Reconstruction of glacier fluctuation (East Siberia, Russia) during the last 160 years based on high-resolution geochemical proxies from proglacial lake bottom sediments of

the Baikal Ridge / A.P. Fedotov [et al.] // International Journal of Environmental Studies. 2012. V. 69, N 5. P. 806-815.

6. Investigating bottom sediments from proglacial Lake Ehoj (Eastern Sayan Ridge) by means of SR-XRF / O.G. Stepanova [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2015. V. 79, N 1. P. 118-121.

7. Розен Б.Я. Геохимия брома и йода. М.: «Недра», 1970. С. 144.

8. Сидорина А.В., Трунова В.А. Учет изменения интенсивности пучка синхротронного излучения при регистрации спектров биологических образцов методом РФА СИ // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 4-9.

9. Применение стандартных образцов донных отложений для оценки качества результатов методики рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения / Ю.Н. Маркова [и др.] // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 52-58.

10. The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An integrated analytical approach / M.A.W. Marks [et al.] // Chemical Geology. 2012. V. 291. P. 241-255.

11. Halogens (F, Cl and Br) at Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania): Effects of magmatic differentiation, silicate-natrocarnatite melt separation and surface alteration of natrocarnatite / M.F. Mangler [et al.] // Chemical Geology. 2014. V. 365. P. 43-53.

12. Определение Rb, Sr, Cs, Ba, Pb в калиевых полевых шпатах из малых навесок методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / Т.Ю. Черкашина [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 3. С. 305-311.

13. Depth profile of major and trace elements in estuarine core sediment using the EDXRF technique / M. Tiwari [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. 2013. V. 80. P. 78-83.

14. Evaluation of elemental composition of sediments from the Adriatic Sea by using EDXRF technique / J. Obhodas [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. 2012. V. 70. P. 1392-1395.

15. X-Ray fluorescence analysis for total bromine tracking in the Vadose Zone: Results for Mnsara, Morocco / H. Abderrahim [et al.] // Vadose Zone J. 2011. V. 10. P. 1-5.

16. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.

17. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. 220 с.

18. Potts P.J., Thompson M., Webb P.C., Watson J.S., Yimin W. GeoPT10 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 10 / december 2001 (CH-1 marine sediment). [Электронный ресурс]: <http://www.geoanalyst.org/geopt/GeoPT10Report.pdf> (Дата обращения 14.10.2015).

19. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.

REFERENCES

1. Galazii G.I. *Baikal v voprosakh i otvetakh* [Baikal in questions and answers]. Irkutsk: ООО «Форвард», 2012. 320 p. (in Russian).
2. Markova Yu.N. *Geokhimicheskie indikatory uslovii osadkonakopleniia v ozerakh tsentral'noi Azii v pozdnem pleistotsene i golotsene*. Avtoref. dis. kand. g-m. nauk [Geochemical indicators of the sedimentation conditions in lakes of Central Asia during the Late Pleistocene and Holocene. PhD in geology and mineralogy sci. diss.]. Irkutsk, 2012. 19 p. (in Russian).

3. Phedorin M.A., Goldberg E.L., Grachev M.A., Levina O.L., Khlystov O.M., Dolbnya I.P. The comparison of biogenic silica, Br and Nd distributions in the sediments of Lake Baikal as proxies of changing paleoclimates of the last 480 kyr. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2000, vol. 448, pp. 400-406. doi: 10.1016/S0168-9002(99)00726-3.
4. Kalugin I., Daryin A., Smolyaninova L., Andreev A., Diekmann B., Khlystov O. 800-yr-long records of annual air temperature and precipitation over southern Siberia inferred from Teletskoye Lake sediments. *Quaternary Research*, 2007, vol. 67, pp. 400-410. doi: 10.1016/j.yqres.2007.01.007.
5. Fedotov A.P., Trunova V.A., Zvereva V.V., Maksimovskaya V.V., Melgunov M.S. Reconstruction of glacier fluctuation (East Siberia, Russia) during the last 160 years based on high-resolution geochemical proxies from proglacial lake bottom sediments of the Baikalsky Ridge. *International Journal of Environmental Studies*, 2012, vol. 69, no. 5, pp. 806-815. doi: 10.1080/00207233.2012.712787.
6. Stepanova O.G., Trunova V.A., Sidorina A.V., Zvereva V.V., Melgunov M.S., Petrovskii S.K., Krapivina S.M., Fedotov A.P., Rakshun Ya.V. Investigating bottom sediments from proglacial Lake Ehoy (Eastern Sayan Ridge) by means of SR-XRF. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2015, vol. 79, no. 1, pp. 118-121. doi: 10.3103/S1062873815010311.
7. Rozen B.Ia. *Geokhimiya broma i ioda* [Geochemistry of bromine and iodine]. M.: «Nedra», 1970. 144 p.
8. Sidorina A.V., Trunova V.A. [Compensation of synchrotron radiation beam intensity alteration while measuring spectra of biological samples with XRF SR method]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2013, vol. 17, no. 1, pp. 4-9 (in Russian).
9. Markova Iu.N., Kerber E.V., Anchutina E.A., Zarubina O.V., Maksimovskaia V.V., Zolotarev K.V. [Use of the standard samples of sediments to control the quality of X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation]. *Standartnye obraztsy* [Certified reference materials], 2012, no. 2, pp. 52-58.
10. Marks M.A.W., Wenzel T., Whitehouse M.J., Loose M., Zack T., Barth M., Worgard L., Krasz V., Eby G.N., Stosnach H., Markl G. The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An integrated analytical approach. *Chemical Geology*, 2012, vol. 291, pp. 241-255. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.10.026.
11. Mangler M.F., Marks M.A.W., Zaitzev A.N., Eby G.N., Markl G. Halogens (F, Cl and Br) at Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania): Effects of magmatic differentiation, silicate-natrocronatite melt separation and surface alteration of natrocronatite. *Chemical Geology*, 2014, vol. 365, pp. 43-53. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.11.027.
12. Cherkashina T.Iu., Panteeva S.V., Finkel'shtein A.L., Makagon V.M. [Determination of Rb, Sr, Cs, Ba and Pb in K-feldspars in small sample portions by total reflection X-ray fluorescence]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2012, vol. 16, no. 3, pp. 305-311 (in Russian).
13. Tiwari M., Sahu S.K., Bhangare R.C., Ajmal P.Y., Pandit G.G. Depth profile of major and trace elements in estuarine core sediment using the EDXRF technique. *Applied Radiation and Isotopes*, 2013, vol. 80, pp. 78-83. doi: 10.1016/j.apradiso.2013.06.002.
14. Obhodaš J., Valković V., Matjačić L., Nađ K., Sudac D. Evaluation of elemental composition of sediments from the Adriatic Sea by using EDXRF technique. *Applied Radiation and Isotopes*, 2012, vol. 70, pp. 1392-1395. doi: 10.1016/j.apradiso.2012.03.010.
15. Abderrahim H., Candela L., Queralt I., Tamoh K., M. Abdellatif. X-Ray fluorescence analysis for total bromine tracking in the Vadose Zone: Results for Mnsara, Morocco. *Vadose Zone J.*, 2011, vol. 10, pp. 1-5. doi: 10.2136/vzj2010.0150.
16. Losev N.F. *Kolichestvennyi rentgenospektral'nyi fluor-estsentnyi analiz* [Quantitative X-ray fluorescence analysis], Moscow, Science, 1969. 336 p. (in Russian).
17. Arnautov N.V. *Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnikh mineral'nykh veshchestv* [Certified Reference Materials of chemical composition of natural mineral substances]. Novosibirsk, Institute of Geology and Geophysics, SB AN USSR Publ., 1990. 220 p. (in Russian).
18. Potts P.J., Thompson M., Webb P.C., Watson J.S., Yimin W. *GeoPT10 – an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 10 / december 2001 (CH-1 marine sediment)*. Available at: <http://www.geoanalyst.org/geopt/GeoPT10Report.pdf> (Accessed 14 October 2015).
19. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii* [Methods of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry]. Rostov-on-Don, Phenix Publ., 2012. 346 p. (in Russian).